

10584466

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050882

International filing date: 01 March 2005 (01.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 019 759.8
Filing date: 23 April 2004 (23.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 April 2005 (08.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

A 9161
03/00
EDV-L



Brosig



Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit

30 Sinterung des Katalysators, verbunden mit einer höheren Standfestigkeit aus.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme dabei in der Regel überdurchschnittlich beständig hinsichtlich Deaktivierung.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von HSiCl_3 durch katalytische Hydrodehalogenierung von SiCl_4 in Gegenwart von Wasserstoff, indem man bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1 000 °C als Katalysator mindestens ein Metall oder Metallsalz aus der Reihe der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) einsetzt.

Bevorzugt setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren Kalzium, Strontium, Barium, Kalziumchlorid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid oder Mischungen aus mindestens zwei der zuvor genannten Komponenten als Katalysator ein.

15 Man kann diesen Katalysator als solchen, beispielsweise am Stück oder grobkristallin bis pulverförmig als Salz mit einem bevorzugten durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,01 bis 3 mm, insbesondere d_{50} -Werten von 0,05 bis 3 mm, bestimmbar mittels an sich bekannter Methoden, oder als geträgerten Katalysator einsetzen.

Vorteilhaft kann man den Katalysator aufgebracht auf einem Träger aus der Reihe aluminiumarme Zeolithe, ausgelaugtes Glas, beispielsweise Quarzglas, Aktivkohle, poröser silikatischer Träger oder SiO_2 -Träger einsetzen.

25 Geeigneterweise liegt einem solchen geträgerten Katalysatorsystem ein mikroporöser Träger mit einem Porenvolumen von 100 bis 1 000 mm^3/g sowie einer BET-Oberfläche von 10 bis 500 m^2/g , vorzugsweise 50 bis 400 m^2/g , zugrunde. Die Bestimmung des Porenvolumens sowie der BET-Oberfläche kann mittels an sich bekannter Methoden erfolgen. Dabei kann der Träger die an sich bekannten Trägerformen aufweisen, beispielsweise Pulver, Granulat, Tabletten, Pellets, Stränge, Trilopes, Kugeln, Perlen, Röhren, Zylinder, Platten, Waben – um nur einige Beispiele zu nennen. Vorzugsweise
30 besitzen solche Träger eine geometrische Oberfläche von 100 bis 2 000 m^2/m^3 bzw. ein

Schüttvolumen 0,1 bis 2 kg/l, vorzugsweise von 0,2 bis 1 kg/l.

Das katalytisch aktive Material kann in an sich bekannter Weise auf einen solchen Träger aufgebracht werden, beispielsweise kann man ein Metallsalz in einem dafür geeigneten Lösemittel lösen, den Träger mit der Lösung durch Tauchen oder Sprühen imprägnieren, trocknen und gegebenenfalls thermisch nachbehandeln. Dabei kann man als Lösemittel beispielsweise Wasser, wässrige Lösungen oder Alkohole einsetzen, wobei man solche Salze einsetzen kann, die bei späterer thermischer Behandlung des imprägnierten Trägers gegebenenfalls in Gegenwart von H_2 und/oder HCl stabile Erdalkalichloride bilden. So kann man beispielsweise – aber nicht ausschließlich – Erdalkalimetallchloride, Erdalkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallcarbonate oder Erdalkalimetallnitrate als Salze einsetzen. Geeigneterweise sollte der anwendungsfertige, geträgerte Katalysator frei von Wasser und Sauerstoff sein und auch diese Stoffe bei Erhitzen nicht freisetzen. Einen geträgerten Erdalkalimetallkatalysator kann man beispielsweise unter Schutzgas durch in Kontakt bringen eines Trägers mit geschmolzenem Erdalkalimetall und anschließendes Abkühlen erhalten. Beim Aufbringen des Metalls auf den Träger kann unter vermindertem Druck gearbeitet werden, sodass das geschmolzene Metall nach Drucksteigerung auch in das Porensystem des Trägers eindringen kann. Bei der Anwendung solcher Metallkatalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren gehen diese unter Reaktionsbedingungen in der Regel in die entsprechenden stabilen, katalytisch aktiven Chloride über.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Trägerkatalysatoren weisen bevorzugt einen Gehalt an Katalysator, gerechnet als Element, von 0,1 bis 10 Gew.-% auf. Besonders bevorzugt sind Gehalte an Katalysator von 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf den Trägerkatalysator.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren bringt man vorteilhaft ein $SiCl_4/H_2$ -Gemisch mit einem Molverhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 20 mit dem Katalysator in Kontakt. Besonders

bevorzugt ist der Einsatz von SiCl_4/H_2 -Gemischen mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 8, insbesondere solche mit einem Molverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 4. Das hier eingesetzte SiCl_4 und der Wasserstoff, in der Regel von reiner bis hochreiner Qualität, dürfen nicht zuletzt aus Sicherheitsgründen
5 keinen Sauerstoff oder Sauerstoffverbindungen enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren führt man die Umsetzung bevorzugt in einem Fettbettreaktor oder in einem Wirbelschichtreaktor oder Fließbettreaktor durch.

Geeigneterweise verwendet man dabei einen Reaktor, dessen Wände oder Wandinnenseiten aus einem temperaturbeständigen Glas, insbesondere aus Quarzglas, aus einer temperaturbeständigen Glasur oder einer temperaturbeständigen Keramik bzw. Sonderkeramik bestehen. Darüber hinaus sollten die für den Reaktor verwendeten Materialien chemisch weitgehend beständig gegenüber den beim
15 erfindungsgemäßen Verfahren vorliegenden Komponenten sein.

So führt man die erfindungsgemäße katalytische Umsetzung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950 °C, besonders bevorzugt von 700 bis 900 °C, und einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs., bevorzugt bei 1 bis 10 bar abs., insbesondere bei 1,5 bis 2,5 bar abs., durch.
20

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Umsetzung betreibt man das vorliegende Verfahren geeigneterweise bei einer Raumgeschwindigkeit ($\text{SV} = \text{Volumenstrom/Katalysatorvolumen}$) von 2 000 bis 30 000 h^{-1} , vorzugsweise 5 000 bis 15 000 h^{-1} .
25 Das Gasgemisch im Reaktor weist geeigneterweise eine Lineargeschwindigkeit ($\text{LV} = \text{Volumenstrom/Reaktorquerschnittsfläche}$) von 0,01 bis 10 m/s, vorzugsweise von 0,02 bis 8 m/s, besonders bevorzugt von 0,03 bis 5 m/s, auf. Die den vorangehenden und nachfolgenden reaktionskinetischen Parametern zugrundeliegenden Volumenströme sind jeweils auf Normbedingungen bezogen. Verfahrenstechnisch betreibt man
30 die erfindungsgemäße Umsetzung geeigneterweise im turbulenten Bereich.

Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt aus:

Ein beheizbarer Reaktor, der gegenüber höheren Temperaturen sowie Chlorsilanen bzw. HCl weitgehend beständig ist, wird in der Regel zunächst getrocknet, 5 beispielsweise durch Ausheizen, mit trockenem, O₂-freien Schutzgas gefüllt, beispielsweise mit Argon oder Stickstoff, und unter Schutzgas mit Katalysator bestückt. Der Katalysator wird in der Regel im H₂-Strom bei höheren Temperaturen bis zur Reaktionstemperatur vorkonditioniert. Man kann den Katalysator aber auch unter HSiCl₃-, SiCl₄-, H₂/HSiCl₃-, H₂/SiCl₄- oder H₂/HSiCl₃/SiCl₄-Atmosphäre bzw. -Strömung vorkonditionieren. Geeigneterweise führt man die Vorkonditionierung des Katalysators für 0,1 bis 12 Stunden, vorzugsweise 2 bis 6 Stunden, bei einer Temperatur oberhalb 300 °C durch. Sofern man als Katalysator Erdalkalimetall als solches einsetzt, kann man diesen zur Durchführung der Vorkonditionierung unter besagten Bedingungen über 15 etwa 0,5 bis 4 Stunden auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts des eingesetzten Erdalkalimetalls aufheizen und etwa 1 bis 10 Stunden dabei belassen. Danach kann die Temperatur auf die gewünschte Betriebstemperatur vorgefahren und das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden, wobei die jeweiligen Katalysatorpartikel ihre ursprüngliche Form in der Regel beibehalten. Geeigneterweise kann man über mindestens ein Thermoelement sowie über mindestens eine Durchflussmessvorrichtung den Reaktor unter Betriebsbedingungen überwachen. 20

Zur Herstellung eines Eduktgemischs kann man SiCl₄ in die Gasphase überführen, kann entsprechende Anteile Wasserstoff zudosieren und dem auf Betriebstemperatur befindlichen Reaktor zuführen. 25

Das auf der Abströmseite erhaltene Produktgemisch kann man direkt in einem weiteren Prozess als Eduktstrom einsetzen oder zur Gewinnung von HSiCl₃ aufarbeiten, beispielsweise durch Kondensieren. Dabei anfallende Anteile an Wasserstoff bzw. SiCl₄ können vorteilhaft recycelt werden. Auch kann man den auslassseitigen Produktstrom 30 des Reaktors, d. h. vor der Weiterverwertung bzw. Aufarbeitung, im Gegenstrom über

einen Wärmetauscher auf der Einlassseite des Reaktors führen, um so den Eduktstrom vor Eintritt in den Reaktor vorzuwärmen und dadurch vorteilhaft Energie zu sparen.

- 5 Man kann den Katalysator aber auch in Form einer Wirbelschicht einsetzen, wobei im Reaktor auslassseitig zur Abtrennung des Katalysators bzw. geträgerten Katalysators geeigneterweise ein Zyklon angeordnet ist. Der so gesammelte Katalysator kann vorteilhaft in dem Reaktor recycelt werden.

- 15 Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man das so erhaltene Umsetzungsprodukt, d. h. Produktgemisch aufarbeiten oder weiterverarbeiten, wobei man bevorzugt (i) das Produktgemisch fraktioniert bzw. zumindest partiell in an sich bekannter Weise kondensiert, flüssiges, vorteilhaft hochreines HSiCl_3 gewinnt und gegebenenfalls anfallenden Wasserstoff sowie Siliciumtetrachlorid in den Eduktstrom des vorliegenden Prozesses zurückführt oder (ii) den Produktstrom vorteilhaft als Edukt einer direkten Weiterverwertung zuführt.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand zu beschränken.

Beispiele:

Beispiel 1

- 25 ZSM 5 wird mit einer 0,1-N-BaCl₂-Lösung imprägniert, anschließend getrocknet und 1 Stunde bei 450 °C unter Wasserstoffatmosphäre gegläht. Es wird auf diese Weise 10 Gew.-% Salz aufgebracht.

- 30 In einem Quarzglasreaktor eines Durchmessers von 15 mm und einer Länge von 250 mm werden 1,3 g dieses metallsalzhaltigen Zeolithen auf eine Fritte aufgebracht. Die Beheizung erfolgt elektrisch über einen Röhrenofen auf 845 °C. Durch den Reaktor

strömt ein H_2/SiCl_4 -Gemisch mit einem Durchsatz von 7 l/h. Der Umsatz der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Tabelle 1 gibt den Umsatzgrad von SiCl_4 zu HSiCl_3 bei verschiedenen Stoffmengen-Verhältnissen $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ wieder.

5 **Tabelle 1**

$n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$	Umsatzgrad zu HSiCl_3 (%)
4	17,4
5	19,2
6	20,7
8	23,2

Beispiel 2

- 10 Verwendet wird der im Beispiel 1 erklärte Quarzglasreaktor. Als Festkörper wird 1 g metallisches Barium mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,5 mm eingesetzt und vorkonditioniert ($\text{H}_2/\text{HSiCl}_3$ -Atmosphäre, Aufheizen über 2 Stunden auf 700 °C, 2 Stunden bei 700 °C halten – vermutet wird die Bildung von „Ba/BaSi₃/BaCl₂/Si-Phasen“ -, Aufheizen auf Betriebstemperatur). Es werden die Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei einem Volumenstrom von 7 l/h und einem konstanten $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnis von 6 : 1 ermittelt.

Tabelle 2

Temperatur (°C)	Umsatzgrad zu HSiCl_3 (%)
800	13,8
825	17,9
845	21,8

Beispiel 3

- Verwendet wird der im Beispiel 1 erklärte Quarzglasreaktor. Als Festkörper wird 1 g wasserfreies SrCl_2 mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,7 mm eingesetzt. Es werden die Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei einem Volumenstrom von 7 l/h und einem konstanten $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnis von 6:1 ermittelt.

Tabelle 3

Temperatur (°C)	Umsatzgrad zu HSiCl_3 (%)
800	15,4
825	17,2
845	19,2



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan (HSiCl_3) durch katalytische Hydrodehalogenierung von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) in Gegenwart von Wasserstoff,
indem man bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1 000 °C als Katalysator mindestens ein Metall oder Metallsalz aus der Reihe der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Katalysator Kalzium, Strontium, Barium, Kalziumchlorid, Strontiumchlorid, Bariumchlorid oder Mischungen aus mindestens zwei der zuvor genannten Komponenten einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen geträgerten Katalysator einsetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Katalysator einsetzt, der auf einem Träger aus der Reihe aluminiumarme Zeolithe, ausgelaugtes Glas, Quarzglas, Aktivkohle, poröser silikatischer Träger oder SiO_2 -Träger aufgebracht ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der eingesetzte Trägerkatalysator einen Gehalt an Katalysator, gerechnet als Element, von 0,1 bis 10 Gew.-% aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein SiCl_4/H_2 -Gemisch mit einem Molverhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 20 mit
dem Katalysator in Kontakt bringt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung in einem Fettbettreaktor, in einem Wirbelschichtreaktor
oder Fließbettreaktor durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die katalytische Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 600
bis 950 °C und einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs. durchführt.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Umsetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 000 bis 30 000 h^{-1}
durchführt und der Gasstrom im Reaktor eine Lineargeschwindigkeit von 0,01 bis
10 m/s aufweist.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet
dass man HSiCl_3 aus dem Produktgemisch gewinnt oder das Produktgemisch
direkt weiter verwertet.


25

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung von HSiCl_3 durch katalytische Hydrodehalogenierung von SiCl_4

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von SiCl_4 zu HSiCl_3 in Gegenwart von Wasserstoff, indem man bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1 000 °C als Katalysator mindestens ein Metall oder Metallsalz aus der Reihe der Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (PSE) einsetzt, insbesondere ein solches, das unter diesen Bedingungen stabile Metallchloride bildet.



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

DEGUSSA AG
Intellectual Property Management
Patents + Trademarks, Bau 1042 - PB 15
45764 Marl
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 28 April 2005 (28.04.2005)	
Applicant's or agent's file reference O.Z. 6338-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP05/050882	International filing date (day/month/year) 01 March 2005 (01.03.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 23 April 2004 (23.04.2004)
Applicant DEGUSSA AG et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
23 April 2004 (23.04.2004)	10 2004 019 759.8	DE	08 April 2005 (08.04.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Perez Reina Luis

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 70 80
Telephone No. +41 22 338 8234